

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009492083      \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1993-185618/ 199323

XRAM Acc No: C93-082485

XRPX Acc No: N93-142442

Stable developer for electrostatic image - contains negatively charging toner consisting of resin powder and two inorganic fine powders of different BET specific surface areas

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5113688	A	19930507	JP 91302650	A	19911023	199323 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91302650 A 19911023

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5113688	A		18	G03G-009/08	

Abstract (Basic): JP 5113688 A

Developer contains (i) a negatively charging toner consisting of a resin powder contg. charge-controlling agent(s) and colourant(s) in a polyester resin of an acid number of at least 30 mgKOH/g. The powder being mixed with two inorganic fine powders of different BET specific surface areas measured by the nitrogen adsorption method and (ii) a resin-coating carrier of a specific resistance of  $10^7$  to  $10^{14}$  ohm.cm.

Pref. one of the inorganic powders has a BET specific surface area of 1-150 m<sup>2</sup>/g and is treated with coupling agent(s) having a 5C or higher satd./unsatd. cyclic/acyclic organic gp.; and the other has a BET specific surface area of 160-400 m<sup>2</sup>/g and is treated hydrophobically so as to show a hydrophobicity measured by the methanol titration test of at least 30. Another developer uses a negatively charging toner consisting of a resin powder contg. charge-controlling agent(s) and colourant(s) in the polyester resin and added with a silica fine powder of a hydrophobicity of at least 60.

USE/ADVANTAGE - The developer has high fixing performance and environmental stability and offers full-colour images of uniform depth under any condtns.

Dwg.1/2

Title Terms: STABILISED; DEVELOP; ELECTROSTATIC; IMAGE; CONTAIN; NEGATIVE; CHARGE; TONER; CONSIST; RESIN; POWDER; TWO; INORGANIC; FINE; POWDER; BET; SPECIFIC; SURFACE; AREA

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08

International Patent Class (Additional): G03G-009/087; G03G-009/113

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E01D; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1; S06-A11A

Plasdoc Codes (KS): 0231 1288 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 04- 143 658 659 725



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-113688

(43)公開日 平成5年(1993)5月7日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/08			
	9/087			
	9/113			

G 0 3 G 9/08 3 7 4

3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数7(全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-302650

(22)出願日 平成3年(1991)10月23日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 田中 勝彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 土井 理可

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 ▼瀧▲口 剛

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用現像剤

(57)【要約】

【目的】 定着性に優れ、環境安定性が良好で、濃度均一性に優れたフルカラー画像の得られる静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【構成】 ①酸価30mg KOH/g以上のポリエステル樹脂に電荷制御剤と着色剤を含有する樹脂粉体に、空素吸着によるBET比表面積が異なる二種類の無機微粉体を添加した負帯電性トナーと、②比抵抗が $10^7 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の樹脂被覆キャリアとを有することを特徴とする静電荷像現像用現像剤である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ①酸価30mg KOH/g以上のポリエステル樹脂に電荷制御剤と着色剤を含有する樹脂粉体に、窒素吸着によるBET比表面積が異なる二種類の無機微粉体を添加した負帯電性トナーと、②比抵抗が $10^7 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の樹脂被覆キャリアとを有することを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

【請求項2】 該無機微粉体の一方のBET比表面積が $1 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、かつ炭素原子数が5以上の飽和もしくは不飽和の環状又は非環状有機基を有するカップリング剤で処理されており、他方の無機微粉体のBET比表面積が $160 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30以上の値を示す様に疎水化処理したものであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用現像剤。

【請求項3】 該無機微粉体が、BET比表面積が $1 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 又は $160 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の二酸化ケイ素粒子であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用現像剤。

【請求項4】 前記カップリング剤がシランカップリング剤であることを特徴とする請求項1乃至3に記載の静電荷像現像用現像剤。

【請求項5】 ①酸価30mg KOH/g以上のポリエステル樹脂に電荷制御剤と着色剤を含有する樹脂粉体に、疎水率60以上のシリカ微粉体を添加した負帯電性トナーと、②比抵抗が $10^7 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の樹脂被覆キャリアとを有することを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

【請求項6】 ①酸価30mg KOH/g以上のポリエステル樹脂に電荷制御剤と着色剤を含有する樹脂粉体に、無機微粉体を添加したトナーであって、該無機微粉体がBET比表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の無機微粉体の表面をカップリング剤により疎水化したものであり、この疎水化処理工程が湿式処理からなり、かつカップリング反応終了後、溶液中の未反応カップリング剤を、表面に活性水素を有する材料に吸着させ処理反応槽中から回収する工程を含むものである負帯電性トナーと、②比抵抗が $10^7 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の樹脂被覆キャリアとを有することを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

【請求項7】 上記疎水化処理工程において用いられる表面に活性水素を有する材料が、陽イオン交換樹脂あるいはシリカゲルであることを特徴とする請求項6に記載の静電荷像現像用現像剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録及び静電印刷等における静電荷像を鮮明に現像させるための静電荷像現像用現像剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許2、

2

297, 691号明細書、特公昭42-23910号公報、及び特公昭43-24748号公報等に種々の方法が記載されている。

【0003】 これらの電子写真法等に適用される現像方法としては、大別して乾式現像法と湿式現像法がある。前者には更にトナーを搬送するキャリアを混合した二成分系現像剤を用いる方法と一成分系現像剤を用いる方法とに分けられる。

【0004】 これら乾式現像剤に適用するトナーとしては、従来、天然あるいは合成結着樹脂中に、染料、顔料等からなる着色剤を分散させた微粉体が使用されている。例えば、ポリスチレン等の結着樹脂中に着色剤を分散させたものを、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度に微粉碎した粒子を含有させたものが用いられている。なお、二成分系現像剤を用いる方式の場合には、これらのトナーは通常、ガラスビーズ、鉄粉等のキャリア粒子と混合して用いられる。

【0005】 上記のようなトナーはいずれも、現像される静電荷潜像の極性に依じて、トナーが正または負に電荷を有する必要がある。

【0006】 トナーに電荷を保有させるためには、トナーの成分である結着樹脂の摩擦帯電量を利用できるが、この方法ではトナーの帯電量が低すぎたり、一定の値を保持し続けられないために、現像により得られる画像はカブリ易かったり、濃度変化が起こる。また、トナー飛散も発生しやすくなる。

【0007】 そこで、適切な摩擦帯電量をトナーに付与するために、帯電量を付与する染料、顔料、さらには電荷制御剤を添加することが行われている。今日、当該技術分野で知られている電荷制御剤としては、例えば、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属錯塩、銅フタロシアニン顔料等が知られている。

【0008】 また、さらに現像性の向上や定着性の改良のために、種々の添加剤を加えている。

【0009】 特に、解像性、濃度均一性あるいはカブリなどの現像特性に起因する画像特性を改良するために、種々の微粉体がトナー表面に添加されている。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 従来より、当該技術分野の課題の一つに画像の環境安定化がある。これには、温度や湿度の環境変動に左右されない摩擦帯電量の環境安定性と、一定の帯電量を保持し続ける帯電維持が、基本特性として重要である。トナーの帯電量を適正值に設計する目的で添加されるのが電荷制御剤であるから、この環境安定化のためには、電荷制御剤を改良するのが一般的な方法として検討されている。確かに、トナーの環境安定性は電荷制御剤の改良でかなり改善され、比較的良好な画像を得ることができるとは、常に、より安定した良好な画像の供給を望むならば、トナーの電荷制御剤以外

3

の材料の環境安定性も必要になってくる。

【0011】一方、ポリエステル樹脂は、その定着特性から優れたトナー用バインダーの一つとして、広く用いられている。しかし、ポリエステルバインダーは吸水性が高く、高温高湿、低温低湿の環境安定性に欠けることが大きな欠点として指摘されている。そこで、酸価を低くして、ポリエステルの環境変動を低く押える工夫が提案されている。しかし、そのようなポリエステルを用いても、ポリエステルの環境変動を著しく改善することはできない。また、ポリエステルの吸水量を減らすことで環境変動を改善する場合には、電荷制御剤も吸水性の低いものを用いなければならない。しかし、従来公知の電荷制御剤の多くは吸着水分量が多く、酸価の低いポリエステル樹脂と組み合わせて環境変動の少ないトナーを得るには不適当である。

【0012】また、画質の向上のためには、トナーの摩擦帯電量の安定性の他に、トナーの流動性の向上が必要である。

【0013】従来、流動性付与剤としてシランカップリング剤で処理されたシリカが知られているが、前述の環境安定性という点では満足し得るレベルではない。そして、いまだ、流動性と環境安定性を両立し得る添加剤は見出されていないのが現状である。

【0014】本発明の目的は、上記の問題点を解決した負帯電性の静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【0015】さらに本発明の目的は、定着性に優れ、環境安定性の良好なフルカラー現像剤を提供することにある。

【0016】さらに本発明の目的は、濃度均一性に優れたフルカラー現像剤を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、①酸価30mg KOH/g以上のポリエステル樹脂に電荷制御剤と着色剤を含有する樹脂粉体に、窒素吸着によるBET比表面積が異なる二種類の無機微粉体を添加した負帯電性トナーと、②比抵抗が $10^7 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の樹脂被覆キャリアとを有する静電荷像現像用現像剤（以下、この現像剤を「現像剤A」と称呼する。）である。

【0018】また、本発明は、①酸価30mg KOH/g以上のポリエステル樹脂に電荷制御剤と着色剤を含有する樹脂粉体に、疎水率60以上のシリカ微粉体を添加した負帯電性トナーと、②比抵抗が $10^7 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の樹脂被覆キャリアとを有する静電荷像現像用現像剤（以下、この現像剤を「現像剤B」と称呼する。）である。

【0019】また、本発明は、①酸価30mg KOH/g以上のポリエステル樹脂に電荷制御剤と着色剤を含有する樹脂粉体に、無機微粉体を添加したトナーであつ

4

て、該無機微粉体がBET比表面積 $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の無機微粉体の表面をカップリング剤により疎水化したものであり、この疎水化処理工程が湿式処理からなり、かつカップリング反応終了後、溶液中の未反応カップリング剤を、表面に活性水素を有する材料に吸着させ処理反応槽中から回収する工程を含むものである負帯電性トナーと、②比抵抗が $10^7 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の樹脂被覆キャリアとを有する静電荷像現像用現像剤（以下、この現像剤を「現像剤C」と称呼する。）である。

10 【0020】本発明の目的の一つは現像剤の環境安定化のために摩擦帯電量の環境変動を抑制することである。摩擦帯電量は勿論、トナー組成に依存するが、トナーの摩擦帯電の相手であるキャリアにも依存する。

【0021】本発明の目的である環境安定化のためには、キャリアの抵抗は低くすることが好ましい。しかしながら、抵抗を低くするとキャリアが感光体表面に付着するいわゆるキャリア付着の現象が起こる。また、さらにキャリアの抵抗が低くなると現像電界が漏洩し、トナーが現像されにくくなり、良好な画像が得られない。本発明ではこれらの現象を避けるために、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗を有するキャリアを用いた。

【0022】このようなキャリアは、フェライトや鉄粉などの磁性を有する粉体に種々の樹脂を被覆することで容易に得られる。キャリア表面を被覆する樹脂としては、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、シリコーン樹脂、フッ素含有樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂など或いは、これらの混合物を用いることができる。また、キャリアの比抵抗は以下のように測定できる。

【0023】図1に示したセルAにキャリアを充填し、これに接するように電極1および2を接続し、この電極間に電圧を印加する。その際流れる電流を測定し、比抵抗を求める。この方法はキャリアが粉体であるために充填率に変化を生じ、それが原因で比抵抗が変化することがあるので注意を要する。本発明における比抵抗の測定条件は充填キャリアと電極との接触面積 $S = \text{約} 2.3 \text{ cm}^2$ 、厚さ $\approx 1 \text{ mm}$ 、上部電極2の荷重 $275 \text{ g}$ 、印加電圧 $100 \text{ V}$ とした。

40 【0024】前述したように高抵抗のキャリアを用いると現像剤の環境変動としては広がり易い傾向になる。そこで、これらのキャリアと組み合わせた際に環境安定化の良好な現像剤をトナーを工夫することで達成した。

【0025】一方、定着特性の点からポリエステルがトナー用バインダーとして利用されている。特にフルカラー用トナーには、優れた混色性のために、ポリエステル樹脂が広く利用されている。そのため、当該技術分野でもポリエステルの特許は多数出願されており、種々工夫されている。

5

【0026】ポリエステルの出願のほとんどは二つに大別できる。一つは、定着特性に関するもので、ポリエステルの出願の多くはこれに分類される。そのような出願の例としては、特開昭63-56659号公報、特開昭62-295068号公報、特開昭62-195676号公報、特開昭58-198049号公報、特開昭58-179848号公報、特開昭56-116041号公報などがある。これらは、モノマーである多価のカルボン酸や多価アルコールの化学構造および組成あるいは分子量あるいはガラス転移点や軟化点を規定したものが多  
10 い。酸価や水酸基価に関する規定も多いが、その内容はカルボン酸との反応を利用し、定着性を改良するものである。例えば、特開昭63-56659号公報は酸価11~120mg KOH/gのポリエステルを開示しているが、これは、酸価がこの範囲でエステル交換が起こりやすく、分子量分布がブロードになり定着性が良好になるとしている。また、特開昭58-179848号公報は酸価20mg KOH/g以上のポリエステルを開示している。しかし、これもカルボン酸と磁性体表面の多価  
20 金属との反応を利用して、定着性を改良する技術に関するものである。これらには、ポリエステルの酸価と摩擦帯電量の環境安定性に関する技術の開示はない。むしろ、特開昭62-195676号公報には、ポリエステルの酸価が高くなると、摩擦帯電量は高くなり、環境変動が大きくなると記載されている。

【0027】ポリエステルの出願の第二の分類はポジトナーに関する出願である。例えば、特開昭62-291668号公報、特開昭63-220173号公報、特開昭63-220174号公報などがある。これらの出願の特徴は、酸価を低くしたことであり、ポリエステ  
30 の酸価が高くなると負摩擦帯電性が強くなるので正摩擦帯電性のトナーが得られなくなるという点で共通している。しかも、特開昭63-220173号公報、特開昭63-220174号公報では、酸価が10mg KOH/gあるいは30mg KOH/g以上では、摩擦帯電量の環境変動が広がると述べている。

【0028】ポリエステルの摩擦帯電量の環境変動が大きいにも関わらず、ポリエステルの環境変動の改善のみを目的とした出願は少ない。例えば、特開昭61-284771号公報では、ポリエステルの環境安定化を目的  
40 として、水分吸湿量5000ppm以下のポリエステルの提案している。ポリエステルの吸水量はポリエステルの酸価が大きくなると増加するので、この出願でも、ポリエステルの環境変動を改善するには、ポリエステルの酸価を低くする方が有利であることを指摘していることになる。

【0029】このようにポリエステルの摩擦帯電量の環境変動はポリエステルが有する水分量に起因するので、従来公知のすべての資料は酸価を低くすることでこれを達成しようと試みている。

6

【0030】本発明者らは、前述したような理由から、比抵抗が $10^7 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の樹脂被覆キャリアを用いた場合、ポリエステル樹脂を用いた現像剤の環境安定化の方法は二通りの可能性を見い出した。

【0031】その一つは、従来公知の資料で述べられているように、ポリエステルの酸価を出来るだけ低くして、水分量を減らす方法である。この場合、このようなポリエステルに組み合わせる電荷制御剤も吸着水分量の  
少ないものを使用しなければ、環境安定性の良好な現像剤は得られない。しかし、従来公知の制御剤の多くは、吸着水分量が少なくとも1000ppm以上であり、このような電荷制御剤ではポリエステルの酸価を低下させても環境安定性の良好な現像剤は得られない。

【0032】もう一つの方法は、ポリエステルの酸価を30mg KOH/g以上に増加させる方法である。この方法は従来公知の資料で開示されている技術とは正反対であり、本発明者らが新たに見出したものである。

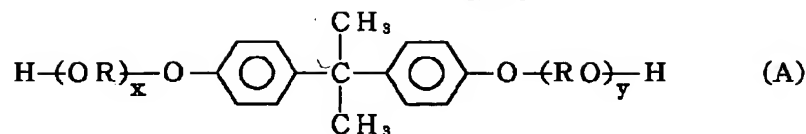
【0033】本発明者らは、樹脂で被覆したキャリアを用いた場合、ポリエステル樹脂の酸価を高くすると、従  
20 来述べられているように帯電量は高くなり、むしろ低下していくことを見出した。これは、酸価を高くすることで、水分量が増加したことと起因しており、摩擦帯電機構の分離過程における、電荷緩和量が増加したためと考えられる。しかも、水分量がある閾値を越えると摩擦帯電量は下限値で一定になることを見出した。すなわち、ポリエステル樹脂の酸価を高くすることで、水分  
30 量が閾値をこえると、摩擦帯電量は下限値で一定になるため、水分量の変動に伴う摩擦帯電量の環境変動は著しく小さくなることを新たに見出し本発明に到達した。本発明の特徴のひとつは酸価が30mg KOH/g以上、好ましくは40mg KOH/g以上のポリエステル樹脂を用いたトナーと比抵抗が $10^7 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ の樹脂被覆キャリアを組み合わせることであり、ポリエステル樹脂の酸価が30mg KOH/g以下になると、ポリエステル樹脂の摩擦帯電量の環境変動は徐々に広がり、外添剤の工夫だけでは現像剤の環境安定化の達成は困難になる。

【0034】ここで言う酸価とは一般的に用いられているものであり、樹脂中のカルボン酸を中和するのに要する水酸化カリウムの樹脂1gに対するmg数である。

【0035】本発明のポリエステル樹脂を構成するアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタン  
50 ジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、また、(A)式で表されるビスフェノール誘導体；

【0036】

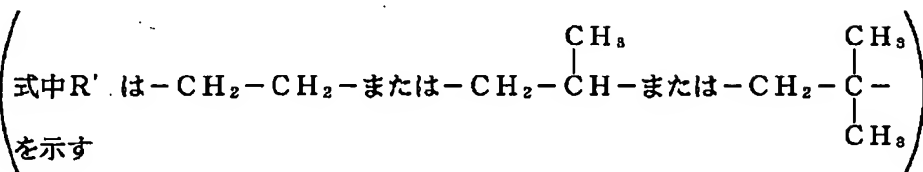
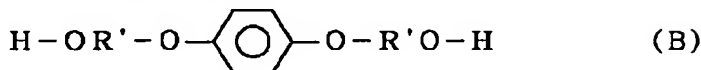
【化1】



(式中Rはエチレンまたはプロピレン基であり、X、Yはそれぞれ1以上の整数であり、かつX+Yの平均値は2~10である。)又、(B)式で示されるジオール\*

【0037】

【化2】



等のジオール類、グリセリン、ソルビット、ソルビタン等の多価アルコール類が挙げられる。

【0038】又、酸成分としては2価のカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類またはその無水物；コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などのアルキルジカルボン酸類またはその無水物；またさらに炭素数6~18のアルキル基で置換されたコハク酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸又は、その無水物等が挙げられ、又、3価以上のカルボン酸としてはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物等が挙げられる。

【0039】好ましいアルコール成分としては、前記(A)式のビスフェノール誘導体であり、酸成分としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、又はその無水物、コハク酸、n-ドデセニルコハク酸又はその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のジカルボン酸類、トリメリット酸又はそのトリカルボン酸類が挙げられる。

【0040】このようなポリエステル樹脂と組み合わせる電荷制御剤としては、水分量が高くても帯電能力のあるものであれば良く、制御剤自体の水分量の多少は問わない。そのような電荷制御剤としては、従来公知の制御剤があり、特に、サリチル酸誘導体の金属化合物や芳香族ジカルボン酸誘導体の金属化合物あるいは芳香族ヒドロキシカルボン酸誘導体の金属化合物などが、好適に使用される。電荷制御剤を添加する方法としては、トナー内部に添加する方法と外添する方法とがある。これらの化合物の使用量は、結着樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるもので

はないが、内添する場合は、好ましくは結着樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、より好ましくは0.5~5重量部の範囲で用いられる。また外添する場合は、樹脂100重量部に対し0.01~10重量部が好ましい。外添する場合は特に、結着樹脂、着色剤よりなる微粒子の表面近傍に機械的衝撃により固着または埋没させるのが好ましい。

【0041】本発明の現像剤Aの特徴は、トナーにBE T比表面積の違う2種類の無機微粉体を外添して使用することである。

【0042】環境安定性の良好なトナーを得るためには、外添剤の粒子表面を疎水化処理して外添剤の吸水性を抑制し、外添剤自身の摩擦帯電量の安定化を図るのが一般的な方法である。具体的な例としては、外添剤としてシリカをシリコンオイルで処理するものとして特開昭49-42354号公報、あるいは疎水性シリカをトナーに外添するものとして特公昭54-16219号公報等が有る。また、シランカップリング剤処理したシリカをトナーに外添するものとしては、特開昭46-5782号公報、特開昭56-64351号公報、特開昭56-128956号公報などがある。この様に、外添剤の疎水性を向上させるために様々な技法が開発されてきている。これらに加え、本発明者等の研究では、これらの報告に記載されている技法を用いる場合、外添剤の粒径が大きい程、外添剤自身の摩擦帯電量の安定性が向上し、トナーの摩擦帯電量の安定にもつながることがわかった。特に、炭素原子数が5以上の飽和もしくは不飽和の環状または非環状有機基を有するカップリング剤で処理された場合に効果が顕著であった。

【0043】一方、現像剤に高い流動性を付与する手段として、一般に前述したような方法、すなわち、添加する外添剤を表面疎水化処理によりその疎水性をあげる方

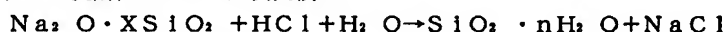
法がとられている。本発明者等の研究では、この方法による流動性付与効果は外添剤の粒径が小さい程大きく、この粒径依存性は特に外添剤の疎水化度が30以上の場合に著しいことが明らかとなった。ここでいう疎水化度とは表面を疎水化処理された外添剤の疎水化の程度を表す値であり、以下に示すような“メタノール滴定試験”により得られるものである。

【0044】まず、疎水化処理された外添剤0.2gを容量250mlの三角フラスコ中に入れた水50mlの中に添加する。メタノールをビュレットで滴下し、外添剤の全量が湿潤されるまで滴定する。滴定の際、フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。又、その終点は外添剤の全量が液体中に懸濁されることにより観察され、その疎水化度は、終点に達した際のメタノールと水との液状混合物中のメタノールの百分率として表される。

【0045】なお、特開昭60-32060号公報および特開平2-93658号公報においてBET比表面積の異なる2種の無機微粉体を含有する静電像現像用トナーが開示されている。

【0046】しかしながら、これらの報告では、BET比表面積の小さい無機微粉体は表面が疎水化処理されておらず、したがってこれらの無機微粉体を外添して得られる現像剤の帯電特性は使用環境に大きく左右されてしまう。すなわちこれらに開示された技術では、帯電量の環境安定性および高い流動性の両方を合わせ持つ現像剤は得られない。

【0047】本発明者らは、BET比表面積の異なる2種類の無機微粉体を着色微粒子に外添した場合、トナーの摩擦帯電量の環境変動はBET比表面積の小さな方の粒子に大きく依存し、トナーの流動性はBET比表面積\*



その他、ケイ酸ナトリウムのアンモニア塩類又はアルカリ塩類による分解、ケイ酸ナトリウムよりアルカリ土類金属ケイ酸塩を生成せしめた後、酸で分解しケイ酸とする方法、ケイ酸ナトリウム溶液をイオン交換樹脂によりケイ酸とする方法、天然ケイ酸又はケイ酸塩を利用する方法などがある。

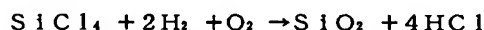
【0051】ここでいうシリカ微粉体には、無水二酸化ケイ素（シリカ）、その他、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などのケイ酸塩をいずれも適用できる。

【0052】本発明においてBET比表面積1~150m<sup>2</sup>/gの無機微粉体の表面疎水化処理剤として用いられる炭素原子数が5以上の飽和若しくは不飽和の環状又は非環状有機基を有するカップリング剤としては、例えば、アリルジメチルクロルシラン、アリルフエニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ベンジルメチルジクロルシラン、ジ-tert-ブチルジクロルシラン、ジフェニルジクロルシラン、トリ-n-ブチルク

\*の大きな方に大きく依存することを新たに見出した。すなわち、外添剤として、BET比表面積の異なる無機微粉体を2種類用いることで、環境特性と流動特性を機能分離し得ることを新たに見出し本発明に到達したものである。

【0048】本発明の現像剤AにおけるBET比表面積1~150m<sup>2</sup>/gおよびBET比表面積160~400m<sup>2</sup>/gの無機微粉体としては、例えば表面を疎水化処理した酸化アルミニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン、シリカ微粉体などがあり、特にシリカ微粉体が好ましい。斯かるシリカ微粉体としては、シランカップリング剤で処理する前のシリカ微粉体として、乾式法シリカ、湿式法シリカいずれも使用することができるが、シリカ本来の流動性付与のためには乾式法シリカの方が好ましい。ここで言う乾式法とは、ケイ素ハロゲン誘導体の蒸気相酸化により生じるシリカ微粉体の製造法である。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素水素中における熱分解酸化反応を利用する方法で、基礎となる反応式は次の様なものである。

【0049】



又、この製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタンなど他の金属ハロゲン誘導体をケイ素ハロゲン誘導体と共に用いる事によってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能であり、これらも包含する。

【0050】一方、本発明に用いられるシリカ微粉体を湿式法で製造する方法は、従来公知である種々の方法が適用できる。例えば、ケイ酸ナトリウムの酸による分解、一般反応式で示せば（以下反応式は略す）、



ロルシラン、ブチルメチルジエトキシシラン、ラウリルメチルジエトキシシラン、ステアリルトリクロルシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ラウリルメチルジエトキシシランなどがある。

【0053】本発明の現像剤Aに用いられる、BET比表面積160~400m<sup>2</sup>/gの無機微粉体の疎水化度を30以上の値にするための疎水化処理としては、カップリング処理、オイル処理、脂肪酸又はその金属塩による処理などの有機処理を単独あるいは併用して用いることが好ましい。

【0054】又、本発明の現像剤AにおけるBET比表面積1~150m<sup>2</sup>/gおよびBET比表面積160~400m<sup>2</sup>/gの無機微粉体の添加量は、トナー全量に対していずれも0.01~5%であり、好ましくは0.05~3%が良い結果をもたらす。

【0055】本発明の現像剤Bの特徴は、トナーに疎水率60以上のシリカ微粉体を外添して使用することである。



【0056】トナーの摩擦帯電量はトナー母体のみならず、外添するシリカの摩擦帯電量に依存する。特に、トナーの摩擦帯電量の環境変動はシリカの摩擦帯電量の環境変動に大きく依存する。本発明のポリエステルトナーに外添するシリカの摩擦帯電量の環境安定化について検討したところ、本発明の摩擦帯電量の環境変動の少ないポリエステル樹脂の場合、外添するシリカの疎水率が60以上になると現像剤の環境変動を著しく小さくできることを見出した。シリカの疎水率が低くなると、ポリエステル帯電量の環境変動を改善した効果が徐々になくなり、親水性のシリカを使用するとポリエステルの環境変動を改善した効果が全く見られなくなる。

【0057】シリカ微粉体としては、乾式法及び湿式法で製造したシリカ微粉体を使用できる。ここで言う乾式法及び湿式法は、既に上述した製造法と同様である。また上記シリカ微粉体のうちで、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（特に $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ ）の範囲内のものが良い。

【0058】本発明の現像剤Bに用いられるシリカ微粉体は、必要に応じてシランカップリング剤、有機ケイ素化合物などの処理剤で処理されていても良く、その方法も公知の方法が用いられ、シリカ微粉体と反応或いは物理吸着する上記処理剤で処理される。その様な処理剤としては、既に列挙したシランカップリング剤の他に、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。

【0059】最終的に、疎水率60%以上、好ましくは80%以上にシリカが処理されたこのシリカ微粉体を含むことにより、本発明のトナーの摩擦帯電量は環境、特に湿度に対して安定であるので、常に良好な画像を維持でき、高温下でのトナー飛散防止にもなる。

【0060】処理されたシリカ微粉体の疎水率を評価するために、本明細書において規定される“疎水率”は以下のように測定する。

【0061】供試シリカ微粉体1gと純水100gを分液ロートにいれ、振とう機YS-LD型（（株）ヤヨイ製）で10分間攪拌し、10分静置した後、500nmの透過率を測定し、この値を疎水率とする。

【0062】なお、本発明の現像剤Bにおけるシリカ微粉体の添加量は、トナー全量に対して0.01~5%が好ましい。

【0063】本発明の現像剤Cの特徴は、表面に活性水素を有する材料に未反応のカップリング剤を吸着させ、反応槽から回収する工程を含む湿式の疎水化処理を施さ

れたBET比表面積 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の無機微粉体を、上述の樹脂粉体に外添使用することである。

【0064】本発明者らは、上述の少なくとも酸価 $30\text{ mg KOH/g}$ 以上のポリエステル樹脂と電荷制御剤および着色剤よりなる樹脂微粉体に、画質向上のための外添剤を検討したところ、カップリング剤による無機微粉体表面の疎水化処理によって外添時のトナーの流動性および帯電性にある程度の向上は見られるものの、未だ改善の余地のあることがわかった。これは主に、無機微粉体表面に存在する未反応疎水化処理剤によるものであることをつきとめた。一般に、無機微粉体表面の疎水化処理は過剰な処理剤の存在下で行われる。特に、無機微粉体表面に存在する活性水素をカップリング剤により処理する場合、存在する活性水素量をはるかに凌ぐ処理剤量が用いられる。この場合、未反応の処理剤は無機微粉体表面に残ったままであり、この無機微粉体を高温下に放置した場合残存する未反応処理剤が徐々に加水分解され、表面特性が吸湿性へと経時変化するため帯電性が徐々に悪化する。また、過剰な処理剤の存在により無機微粉体表面が濡れた状態であるため、外添時のトナーの流動性の向上が妨げられるだけでなく、静電潜像担持体、いわゆる感光体の表面に固着しやすく、感光体融着といった問題も引き起こす。一方、無機微粉体表面上に残存する未反応カップリング剤を減らすために疎水化処理時におけるカップリング剤の使用量を減らした場合疎水化処理が不十分となり、この無機微粉体をトナーに外添した場合十分な帯電性および流動性が得られない。

【0065】そこで、本発明者らが新しい無機微粉体の疎水化処理法として、湿式法による無機微粉体表面のカップリング処理反応工程を検討した結果、反応終了後反応槽より未反応のカップリング剤を除去することにより前述の課題が解決できることを見出した。すなわち、無機微粉体の表面をカップリング剤により疎水化処理する湿式処理工程において、カップリング反応終了後、溶液中の未反応のカップリング剤を表面に活性水素を持つ材料に吸着させ処理反応槽中から回収する工程を新たに設けることにより達成される。

【0066】すなわち、過剰なカップリング剤により無機微粉体表面の活性水素を十分疎水化した後、未反応のカップリング剤を除去し、その後反応溶剤を蒸留除去することにより、トナーに外添した場合高い流動性および環境安定性を与える無機微粉体を得ることができる。

【0067】ここで、未反応のカップリング剤を吸着させるための表面に活性水素をもつ材料としては、シリカゲルあるいは陽イオン交換樹脂などがあげられる。特に陽イオン交換樹脂の場合、カップリング剤との反応によりエステル化合物が生成するが、水溶液で処理することにより加水分解され、ただちに陽イオン交換樹脂が再生するため何度でも再利用できる点で好ましい。これらの材料は、反応溶液との濾別分離を簡易化するために粒径

が大きい方が良く、0.5mm以上のものが好ましい。表面カップリング処理される無機微粉体としては、表面に活性水素をもつ無機微粉体であれば何でも構わないが、帯電性の制御という点から酸化アルミニウム、酸化チタンあるいは酸化ケイ素、いわゆるシリカ化合物が好ましい。さらに、流動性付与という点から窒素吸着法によるBET比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが良い。窒素吸着法によるBET比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のものはトナーに外添しても十分な流動性が得られない。

【0068】本発明の現像剤Cにおいて用いることのできるカップリング剤で処理する前のシリカ微粉体としては、既に上述した乾式法シリカ、湿式法シリカいずれも使用することができる。

【0069】本発明の現像剤Cに用いられる疎水化用カップリング剤としては種々のものが挙げられるが、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などが好ましい。なお、この場合、Si原子あるいはTi原子に結合しているオルガノ基の炭素数が多いほど疎水化の効果が大きく、好ましくは炭素数が3以上のものが好ましい。

【0070】本発明の現像剤Cに用いられる疎水化処理無機微粉体の適用量は、トナー重量に対して0.01～5%であり、好ましくは0.05～2%である。また、本発明に用いられる疎水化処理無機微粉体どうしあるいは公知の無機微粉体をいくつか組み合わせて用いることもできる。

【0071】本発明に使用される着色剤としては、環境特性を損なわない範囲でカーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリールメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系染料等従来公知の染料を単独あるいは混合して使用し得る。

【0072】また、本発明のトナーは必要に応じて磁性材料を含有させて用いることも出来る。用いられる磁性材料としては、マグネタイト、 $\gamma$ -酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルなどの金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムの様な金属との合金およびその混合物等が挙げられる。

【0073】本発明のトナーにおいては、重量平均粒径が $3\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ のトナーが使用可能である。特に、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナー粒子が12～60個数%含有され、 $8\sim 12.7\text{ }\mu\text{m}$ の粒径を有するトナー粒子が1～33個数%含有され、 $16\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒径を有する

トナー粒子が2.0重量%以下含有され、トナーの重量平均粒径が $4\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることが現像特性の上からより好ましい。

【0074】トナーの粒度分布は種々の方法によって測定できるが、本発明においてはコールターカウンターを用いて行うのが適当である。

【0075】すなわち、測定装置としてはコールターカウンターTA-II型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びCX-1パーソナルコンピュータ（キヤノン製）を接続し、電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調整する。例えば、ISOTON(R)-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定法としては前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、さらに測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして $100\text{ }\mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、トナーの体積、個数を測定して $2\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ の粒子の体積分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係るところの体積分布から求めた重量基準の重量平均径( $D_v$ )（各チャンネルの中央値をチャンネルごとの代表値とする）、体積分布から求めた重量基準の粗分量( $20.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上)、個数分布から求めた個数基準の微粉個数( $6.35\text{ }\mu\text{m}$ 以下)を求めた。

【0076】本発明のトナーは、必要に応じて環境特性を損なわない範囲で、添加剤を混合してもよい。添加剤としては、例えばステアリン酸亜鉛の如き滑剤、或いは酸化セリウム、炭化ケイ素の如き研磨剤或いは例えば酸化アルミニウムの如き流動性付与剤、ケーキング防止剤、或いは例えばカーボンブラック、酸化スズ等の導電性付与剤がある。

【0077】また、ポリビニリデンフルオライド微粉末などの弗素含有重合体微粉末も流動性、研磨性、帯電安定性などの点から好ましい添加剤である。

【0078】また、熱ロール定着時の離型性を良くする目的で低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等のワックス状物質を0.5～5重量%程度トナーに加えることも本発明の好ましい形態の一つである。

【0079】本発明に係るトナーを製造するにあたっては、上述した様なトナー構成材料をボールミルその他の混合機により充分混合した後、熱ロールニーダー、エクストルーダーの熱混練機を用いて良く混練し、冷却固化後、機械的な粉碎、分級によってトナーを得る方法が好ましい。他には、結着樹脂溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを得る方法等の方法

が応用できる。

【0080】さらに必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により充分に混合し、本発明に係るトナーを製造することができる。

【0081】本発明の現像剤は、従来公知の手段で、電子写真、静電記録及び静電印刷等における静電荷像を顕像化する為の現像には全て使用可能なものである。

【0082】本発明の現像剤は、摩擦帯電量の環境変動を著しく小さくすることによって、機械ハード部分での工夫をすることなしに、常に、画質の良好な画像を安定して提供することができる。

【0083】ここで、本発明におけるトナーのキャリアに対する摩擦帯電量の測定法を図2を用いて説明する。

【0084】底に500メッシュ（キャリア粒子の通過しない大きさに適宜変更可能）の導電性スクリーン21のある金属製の測定容器22に試料（トナーとキャリア粒子を一定時間振とうした混合物）を入れ金属製のフタ23をする。この時の測定容器22全体の重量を秤量し  $W_1$  (g) とする。次に、吸引機24（測定容器22と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口25から吸引し、風量調節弁26を調整して真空計27の圧力を70mmHgとする。この状態で充分（約1分間）吸引を行ない、トナーを吸引除去する。この時の電位計28の電位をV（ボルト）とする。ここで29はコンデンサーであり、容量をC（ $\mu$ F）とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤量し、 $W_2$  (g) とする。摩擦帯電量は次式により計算される。

【0085】

$$Q(\mu c/g) = C \cdot V / (W_1 - W_2)$$

また、本発明における現像剤またはトナーの凝集度は以下のように測定される。

【0086】パウダーテスター、（ホソカワミクロン株式会社製）に、下から200メッシュ、100メッシュ、60メッシュのふるいを重ねてセットする。約5gのトナーを秤量（Wg）し、重ねたふるいの最上段の60メッシュのふるいの上にのせ、パウダーテスターに18Vの電圧を印加し、15秒間振動させる。その後、60、100、200メッシュのふるい上に残存したトナーの重量をそれぞれa g、b g、c gと秤量し、次式によって、凝集度を算出する。

【0087】

$$\text{凝集度}(\%) = (a + 0.6b + 0.2c) / W$$

【0088】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。実施例1～7は本発明の現像剤A、実施例8～15は本発明の現像剤B、実施例16～22は本発明の現像剤Cに係る実施例である。尚、以下の配合における部数は全て重量部である。

【0089】以下の実施例1～7及び比較例1～6において用いられる無機微粉体の組成を示す。

【0090】

【表1】

無機 微粉体	原体 (BET比表面積)	処 理 剤	疎水化 度
A	酸化チタン (70m <sup>2</sup> /g)	テトラデシルトリクロルシラン	59
B	チタン酸ストロンチウム (50)	テトラデシルトリクロルシラン	73
C	チタン酸ストロンチウム (50)	未 処 理	親水性
D	シリカ (130)	ジフェニルジクロルシラン	82
E	シリカ (130)	ジ-tert-ブチルジクロルシラン	55
F	シリカ (130)	テトラデシルトリクロルシラン	55
G	シリカ (130)	N,N-ヘキサメチルジシラザン	37
H	シリカ (300)	シリコンオイル処理	80
I	シリカ (300)	ジフェニルジクロルシラン	72
J	シリカ (300)	N,N-ヘキサメチルジシラザン	48
K	シリカ (300)	未 処 理	親水性

\*処理剤量は、原体100部に対し20部とした。

#### 実施例1

ポリエステルA (酸価40mg KOH/g) 100部  
 (プロピレンオキシド変性ビスフェノールA/フマル酸)  
 カーボンブラック 5部  
 3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸のCr化合物 4部

上記材料をブレンダーでよく混合した後、150℃に設定した2軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルにて粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉砕機を用いて微粉砕し、得られた微粉砕粉を固定壁型風力分級機で分級した。

【0091】さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置 (日鉄鉱業社製エルボジェット分級機) で超微粉を同時に厳密に分級除去して重量平均粒径8.4μmの黒色樹脂粉体を得た。

【0092】この黒色樹脂粉体に無機微粉体DおよびIを0.5%づつ加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。

【0093】次いで平均粒径65μmのアクリル樹脂コートフェライトキャリア (比抵抗10<sup>12</sup>Ω・cm) 100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500 (キヤノン (株) 製) で複写試験を行った。

【0094】その結果、温度15℃/湿度10%の環境条件下で、初期から画像濃度1.55の鮮やかな黒色画

像が得られ、2万枚複写後も1.58の安定した濃度が得られた。また、帯電量をブローオフ法により測定したところ初期-30μc/gであったのが、耐久後も-26μc/gと安定した帯電量であった。次に、30℃/85%の環境条件下で同様に複写試験したところ、初期から1.58 (帯電量-25μc/g) の高濃度の画像が得られ、耐久2万枚複写後も1.59 (帯電量-24μc/g) の高濃度の画像が維持されていた。また、ベタ画像の濃度均一性およびハーフトーン画像の再現性にも優れ、環境変化に伴う画質の大きな変化もなかった。

#### 【0095】実施例2

実施例1におけるカーボンブラック5部を銅フタロシアニン顔料 (C. I. ピグメントブルー15) 4部に変える以外は実施例1と同様に重量平均粒径8.1μmの樹脂粉体を得、さらに同じシリカ微粉体D及びIを混合してトナーを得た。

【0096】次いで実施例1と同じキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0097】この現像剤を実施例1と同じ方法で複写試

験を行なった。その結果、温度15℃/湿度10%では初期濃度1.57、帯電量 $-31\mu\text{C/g}$ であった。そして複写2万枚後も濃度1.60、帯電量 $-28\mu\text{C/g}$ の高濃度な画像が得られた。30℃/85%では初期濃度1.61の濃度の高い画像が得られ、耐久後も同様に良好な画像が得られた。また、ベタ画像の濃度均一性およびハーフトーン画像の再現性にも優れ、環境変化に伴う画質の大きな変化もなかった。

#### 【0098】実施例3

実施例1におけるカーボンブラック5部をキナクリドン系顔料(C. I. ピグメントレッド122)3.5部に変える以外は実施例1と同様に重量平均粒径8.2 $\mu\text{m}$ の樹脂粉体を得、さらに実施例1と同じシリカ微粉体D及びIを混合してトナーを得た。

【0099】次いで実施例1と同一のキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。この現像剤を実施例1と同じ方法で複写試験を行なった。その結果、温度15℃/湿度10%では初期から、濃度1.57でカブリのない良好なマゼンタ画像が得られた。2万枚複写後も画像の劣化は認められなかった。また、30℃/85%の環境条件下でも複写試験を行なったが、15℃/10%の場合と同様に濃度1.60の良好な画像が得られた。また、ベタ画像の濃度均一性およびハーフトーン画像の再現性にも優れ、環境変化に伴う画質の大きな変化もなかった。

\*

ポリエステルB (酸価30mg KOH/g)	100部
(プロピレンオキシド変性ビスフェノールA/フマル酸)	
銅フタロシアニン顔料	5部
3, 5-ジ-tert. ブチルサリチル酸のZn化合物	5部

上記材料をブレンダーでよく混合した後、140℃に設定した2軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルにて粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級した。

【0105】さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で超微粉を同時に厳密に分級除去して重量平均粒径8.1 $\mu\text{m}$ の樹脂粉体を得た。

【0106】得られた樹脂粉体100部に無機微粉体AおよびHを0.5%づつ加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。

【0107】次いで平均粒径65 $\mu\text{m}$ のアクリル樹脂コートフェライトキャリア(10<sup>12</sup>Ω・cm)100部に※

ポリエステルC (酸価70mg KOH/g)	100部
(プロピレンオキシド変性ビスフェノールA/フマル酸)	
銅フタロシアニン顔料	5部
3, 5-ジ-tert. ブチルサリチル酸のZn化合物	5部

上記材料をブレンダーでよく混合した後、140℃に設定した2軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルにて粗粉碎した後、ジェット気流

#### \*【0100】実施例4

実施例1におけるカーボンブラック5部を黄色顔料(C. I. ピグメントイエロー17)5部に変える以外は実施例1と同様に重量平均粒径8.4 $\mu\text{m}$ の樹脂粉体を得、さらに実施例1と同じシリカ微粉体D及びIを混合してトナーを得た。

【0101】次いで実施例1と同一のキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0102】この現像剤を実施例1と同じ方法で複写試験を行なった。その結果、温度15℃/湿度10%の環境条件下で、初期から、濃度1.56のカブリのない良好な黄色画像が得られた。2万枚複写後も画質の劣化は認められなかった。また、30℃/85%の環境条件下では、初期で濃度1.61、2万枚耐久後、濃度1.59であった。耐久後の画像の劣化はなかった。また、ベタ画像の濃度均一性およびハーフトーン画像の再現性にも優れ、環境変化に伴う画質の大きな変化もなかった。

#### 【0103】実施例5

実施例1~4で用いたブラック、シアン、マゼンタ、イエローの現像剤を用いて、フルカラー画像を得た所、混色性、階調性に優れた鮮やかなフルカラー画像が得られた。

#### 【0104】実施例6

30※に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0108】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500(キヤノン(株)製)で複写試験を行った。

【0109】その結果、温度15℃/湿度10%では初期濃度1.55、帯電量 $-33\mu\text{C/g}$ であった。そして複写2万枚後も濃度1.57、帯電量 $-30\mu\text{C/g}$ の高濃度な画像が得られた。30℃/85%では初期濃度1.59の濃度の高い画像が得られ、耐久後も同様に良好な画像が得られた。また、ベタ画像の濃度均一性およびハーフトーン画像の再現性にも優れ、環境変化に伴う画質の大きな変化もなかった。

#### 【0110】実施例7

を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級した。

【0111】さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を

利用した多分割分級装置（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で超微粉を同時に厳密に分級除去して重量平均粒径8.3 $\mu$ mの樹脂粉体を得た。

【0112】得られた樹脂粉体100部に無機微粉体EおよびHを0.5%ずつ加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。

【0113】次いで平均粒径65 $\mu$ mのアクリル樹脂コートフェライトキャリア（10<sup>13</sup> $\Omega \cdot \text{cm}$ ）100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0114】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500（キヤノン（株）製）で複写試験を行っ

ポリエステルD（酸価20mgKOH/g） 100部  
（プロピレンオキシド変性ビスフェノールA/フマル酸）  
カーボンブラック 5部  
3,5-ジ-tert.ブチルサリチル酸のCr化合物 4部

上記材料をブレンダーでよく混合した後、150℃に設定した2軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルにて粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉砕機を用いて微粉砕し、得られた微粉砕粉を固定壁型風力分級機で分級した。

【0117】さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置（日鉄鉱業社製エルボジェット分級機）で超微粉を同時に厳密に分級除去して重量平均粒径8.0 $\mu$ mの樹脂粉体を得た。

【0118】この黒色樹脂粉体に無機微粉体DおよびIを0.5%ずつ加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。

【0119】次いで実施例1のキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0120】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500（キヤノン（株）製）で複写試験を行っ

た。  
【0121】その結果、温度15℃/湿度10%の環境条件下では、画像濃度が1.21と低く、2万枚複写後も1.15と十分な濃度の画像は得られなかった。ブローオフ法により摩擦帯電量を測定したところ初期-46 $\mu\text{C/g}$ であり、耐久後は-42 $\mu\text{C/g}$ といずれも帯電量過多であった。次に、30℃/85%の環境条件下で同様に複写試験したところ、初期は1.55（帯電量-27 $\mu\text{C/g}$ ）、耐久2万枚複写後は1.52（帯電量-28 $\mu\text{C/g}$ ）であり、画像濃度の環境変動差が大きかった。

#### 【0122】比較例2

実施例1の黒色分級樹脂粉体100部に、モノメチルトリメトキシシランで実施例1と同様な方法で処理したシリカ微粉体（疎水率20%）0.6部を加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。次いで実施例1のキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0123】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機

\*た。

【0115】その結果、温度15℃/湿度10%では初期濃度1.58、帯電量-31 $\mu\text{C/g}$ であった。そして複写2万枚後も濃度1.60、帯電量-28 $\mu\text{C/g}$ の高濃度な画像が得られた。30℃/85%では初期濃度1.63の濃度の高い画像が得られ、耐久後も同様に良好な画像が得られた。また、ベタ画像の濃度均一性およびハーフトーン画像の再現性にも優れ、環境変化に伴う画質の大きな変化もなかった。

#### 【0116】比較例1

CLC-500（キヤノン（株）製）で複写試験を行った。  
【0124】その結果、温度15℃/湿度10%の環境条件下では、初期の画像濃度が1.42であったが、2万枚複写後は1.60であり、十分な濃度の画像が得られたものの、複写枚数の増加に伴う画像濃度の変動が大きかった。ブローオフ法により摩擦帯電量を測定したところ、初期-40 $\mu\text{C/g}$ であったものが、耐久後は-22 $\mu\text{C/g}$ と低下していた。次に、30℃/85%の環境条件下で同様に複写試験したところ、初期は1.65（帯電量-18 $\mu\text{C/g}$ ）であったが、耐久2万枚複写後は1.23（帯電量-13 $\mu\text{C/g}$ ）に低下し、トナー飛散が生じた。

【0125】比較例3  
実施例1で作製した黒色樹脂粉体に無機微粉体Fを0.5%外添してトナーを得た。  
【0126】実施例1と同じキャリアを、実施例1と同一比率で混合し、現像剤を作製した。この現像剤を実施例1と全く同じ方法で複写テストを行なった。  
【0127】温度15℃/湿度10%および30℃/85%のいずれの環境下でもベタ画像の濃度は不均一となり、ハーフトーン画像の部分はややガサツキが見られた。

#### 【0128】比較例4

実施例1で作製した黒色樹脂粉体に無機微粉体Jを0.5%外添してトナーを得た。

【0129】実施例1と同じキャリアを、実施例1と同一比率で混合し、現像剤を作製した。この現像剤を実施例1と全く同じ方法で複写テストを行なった。

【0130】30℃/85%の環境下では濃度1.42の良好な画像が得られたが、15℃/10%の環境下では画像濃度1.11に下がってしまった。

#### 【0131】比較例5

実施例1で作製した黒色樹脂粉体に無機微粉体GおよびJをそれぞれ0.5%ずつ外添してトナーを得た。

【0132】実施例1と同じキャリアを、実施例1と同一比率で混合し、現像剤を作製した。この現像剤を実施例1と全く同じ方法で複写テストを行なった。

【0133】温度15℃/湿度10%の環境下では濃度1.54の良好な画像が得られたが、30℃/85%の環境下では画像濃度1.20に下がり、複写機内でのトナー飛散が発生した。

#### 【0134】比較例6

実施例1で作製した黒色樹脂粉体に無機微粉体EおよびKをそれぞれ0.5%ずつ外添してトナーを得た。

【0135】実施例1と同じキャリアを、実施例1と同一比率で混合し、現像剤を作製した。この現像剤を実施例1と全く同じ方法で複写テストを行なった。

【0136】温度15℃/湿度10%および30℃/85%のいずれの環境下でも、ベタ画像の濃度は不均一となり、ハーフトーン画像の部分にはガサツキが見られた。

#### 【0137】実施例8

実施例1と同様の重量平均粒径8.4μmの樹脂粉体を用意した。

【0138】アエロジル(BET200m<sup>2</sup>/g)50gをフラスコに入れ、100~120rpmで攪拌しながら、ジフェニルジクロロシラン10gをスプレーする。この時フラスコ内は窒素雰囲気下で還流しておく。その後、150℃で窒素で還流しながら2時間加熱して乾燥させる。そして放冷後、得られたシリカ微粉体(疎水率78%)0.5部を前記の樹脂粉体に加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。

【0139】次いで平均粒径65μmのアクリル樹脂コートフェライトキャリア(比抵抗10<sup>12</sup>Ω・cm)100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0140】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500(キヤノン(株)製)で複写試験を行った。

【0141】その結果、温度15℃/湿度10%の環境条件下で、初期から画像濃度1.52の鮮やかな黒色画像が得られ、2万枚複写後も1.56の安定した濃度が得られた。また、帯電量をブローオフ法により測定したところ初期-31μc/gであったのが、耐久後も-27μc/gと安定した帯電量であった。次に、30℃/85%の環境条件下で同様に複写試験したところ、初期から1.57(帯電量-25μc/g)の高濃度の画像が得られ、耐久2万枚複写後も1.58(帯電量-23μc/g)の高濃度の画像が維持されていた。

#### 【0142】実施例9

実施例1におけるカーボンブラック5部を銅フタロシアニン顔料(C. I. ピグメントブルー15)4部に変える以外は実施例1と同様に重量平均粒径8.1μmの樹脂粉体を得、さらに実施例8と同じシリカ微粉体を混合

してトナーを得た。

【0143】次いで実施例8と同じキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0144】この現像剤を実施例8と同じ方法で複写試験を行なった。その結果、温度15℃/湿度10%では初期濃度1.54、帯電量-35μc/gであった。そして複写2万枚後も濃度1.58、帯電量-30μc/gの高濃度な画像が得られた。30℃/85%では初期濃度1.57の濃度の高い画像が得られ、耐久後も同様に良好な画像が得られた。

#### 【0145】実施例10

実施例1におけるカーボンブラック5部をキナクリドン系顔料(C. I. ピグメントレッド122)3.5部に変える以外は実施例1と同様に重量平均粒径8.2μmの樹脂粉体を得、さらに実施例8と同じシリカ微粉体を混合してトナーを得た。

【0146】次いで実施例8と同一のキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。この現像剤を実施例8と同じ方法で複写試験を行なった。その結果、温度15℃/湿度10%では初期から、濃度1.51でカブリのない良好なマゼンタ画像が得られた。2万枚複写後も画像の劣化は認められなかった。また、30℃/85%の環境条件下でも複写試験を行なったが、15℃/10%の場合と同様に濃度1.55の良好な画像が得られた。

#### 【0147】実施例11

実施例1におけるカーボンブラック5部を黄色顔料(C. I. ピグメントイエロー17)5部に変える以外は実施例1と同様に重量平均粒径8.4μmの樹脂粉体を得、さらに実施例8と同じシリカ微粉体を混合してトナーを得た。

【0148】次いで実施例8と同一のキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0149】この現像剤を実施例8と同じ方法で複写試験を行なった。その結果、温度15℃/湿度10%の環境条件下で、初期から、濃度1.53のカブリのない良好な黄色画像が得られた。2万枚複写後も画質の劣化は認められなかった。また、30℃/85%の環境条件下では、初期で濃度1.57、2万枚耐久後、濃度1.54であった。耐久後の画像の劣化はなかった。

#### 【0150】実施例12

実施例8~11で用いたブラック、シアン、マゼンタ、イエローの現像剤を用いて、フルカラー画像を得た所、混色性、階調性に優れた鮮やかなフルカラー画像が得られた。

#### 【0151】実施例13

実施例6と同じ重量平均粒径8.1μmの樹脂粉体を用意した。

【0152】この樹脂粉体100部に、ステアリンメチ



ルジクロルシランで実施例8と同様に処理したシリカ微粉体(疎水率92%)0.6部を加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。

【0153】次いで平均粒径65 $\mu$ mのアクリル樹脂コートフェライトキャリア(10<sup>12</sup> $\Omega \cdot \text{cm}$ )100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0154】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500(キヤノン(株)製)で複写試験を行った。

【0155】その結果、温度15℃/湿度10%では初期濃度1.50、帯電量-38 $\mu\text{C/g}$ であった。そして複写2万枚後も濃度1.53、帯電量-32 $\mu\text{C/g}$ の高濃度な画像が得られた。30℃/85%では初期濃度1.56の濃度の高い画像が得られ、耐久後も同様に良好な画像が得られた。

#### 【0156】実施例14

実施例7と同じ重量平均粒径8.3 $\mu$ mの樹脂粉体を用意した。

【0157】この樹脂粉体100部にジフェニルジメトキシシランで実施例8と同様に処理したシリカ微粉体(疎水率88%)0.6部を加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。

【0158】次いで平均粒径65 $\mu$ mのアクリル樹脂コートフェライトキャリア(10<sup>13</sup> $\Omega \cdot \text{cm}$ )100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0159】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500(キヤノン(株)製)で複写試験を行った。

【0160】その結果、温度15℃/湿度10%では初期濃度1.57、帯電量-31 $\mu\text{C/g}$ であった。そして複写2万枚後も濃度1.60、帯電量-28 $\mu\text{C/g}$ の高濃度な画像が得られた。30℃/85%では初期濃度1.61の濃度の高い画像が得られ、耐久後も同様に良好な画像が得られた。

#### 【0161】実施例15

実施例7の分級樹脂粉体100部に、トリメチルメトキシシランで実施例8と同様な方法で処理したシリカ微粉体(疎水率62%)0.6部を加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。次いで実施例14のキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0162】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500(キヤノン(株)製)で複写試験を行った。

【0163】その結果、温度15℃/湿度10%では初期濃度1.55、帯電量-35 $\mu\text{C/g}$ あった。そして複写2万枚後も濃度1.50、帯電量-30 $\mu\text{C/g}$ の高濃度な画像が得られた。30℃/85%では初期濃度1.62の濃度の高い画像が得られ、耐久後も同様に良好な画像が得られた。

#### 【0164】比較例7

比較例1と同じ重量平均粒径8.0 $\mu$ mの樹脂粉体を用意した。

【0165】実施例8のシリカ0.5部を前記の樹脂粉体に加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。次いで実施例8のキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0166】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500(キヤノン(株)製)で複写試験を行った。

【0167】その結果、温度15℃/湿度10%の環境条件下では、画像濃度が1.21と低く、2万枚複写後も1.15と十分な濃度の画像は得られなかった。ブローオフ法により摩擦帯電量を測定したところ初期-46 $\mu\text{C/g}$ であり、耐久後は-42 $\mu\text{C/g}$ といずれも帯電量過多であった。次に、30℃/85%の環境条件下で同様に複写試験したところ、初期は1.55(帯電量-27 $\mu\text{C/g}$ )、耐久2万枚複写後は1.52(帯電量-28 $\mu\text{C/g}$ )であり、画像濃度の環境変動差が大きかった。

#### 【0168】比較例8

実施例1の黒色分級樹脂粉体100部に、モノメチルトリメトキシシランで実施例8と同様な方法で処理したシリカ微粉体(疎水率20%)0.6部を加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。次いで実施例8のキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0169】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500(キヤノン(株)製)で複写試験を行った。

【0170】その結果、温度15℃/湿度10%の環境条件下では、初期の画像濃度が1.42であったが、2万枚複写後は1.60であり、十分な濃度の画像が得られたものの、複写枚数の増加に伴う画像濃度の変動が大きかった。ブローオフ法により摩擦帯電量を測定したところ、初期-40 $\mu\text{C/g}$ であったものが、耐久後は-22 $\mu\text{C/g}$ と低下していた。次に、30℃/85%の環境条件下で同様に複写試験したところ、初期は1.65(帯電量-18 $\mu\text{C/g}$ )であったが、耐久2万枚複写後は1.23(帯電量-13 $\mu\text{C/g}$ )に低下し、トナー飛散が生じた。

【0171】以下の実施例16~22及び比較例9~11において用いられる無機微粉体の合成例を示す。

【0172】(合成例1) n-ヘキサン500mlの入った1000ccのナス型フラスコを60℃に加温し、ジフェニルジクロルシラン2.0gを加え、よく攪拌しながら予め良く乾燥させたシリカ、AEROSIL 200(BET200m<sup>2</sup>/g)20.0gを加えた。このまま5分間攪拌放置後シリカゲル(青色、大粒、3~50 mesh)25gを加え、さらに3分間攪拌放置後2



0 meshのフルイで濾過し、シリカゲルとn-ヘキサン中に分散した処理シリカを分離した。濾液中のn-ヘキサンをアスピレーターで蒸留除去後、残った固体をよく乾燥させ、コーヒーマルで解砕して表面カップリング処理無機微粉体を19g得た。

【0173】(合成例2)シリカゲルの代わりに陽イオン交換樹脂(アンバーライト)を20g用い、合成例1と同様の手順で表面カップリング処理無機微粉体を20g得た。

【0174】(合成例3)シリカの代わりに酸化チタン(BET90m<sup>2</sup>/g)20.0gを用い、合成例1と同様の手順で表面カップリング処理無機微粉体を18.0g得た。

【0175】(比較合成例1)シリカゲルによる未反応カップリング剤除去工程を省略した以外は、合成例1と同様の合成手順で表面カップリング処理無機微粉体を21g得た。

【0176】(比較合成例2)シリカゲルによる未反応カップリング剤除去工程を省略した以外は、合成例3と同様の合成手順で表面カップリング処理無機微粉体を20g得た。

#### 【0177】実施例16

実施例1と同様にして重量平均粒径8.3μmの黒色樹脂粉体を用意した。

【0178】合成例1のシリカ微粉体(疎水率85%)0.5部を前記の樹脂粉体に加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。得られたトナーの凝集度を測定したところ、5%であった。

【0179】次いで平均粒径65μmのアクリル樹脂コートフェライトキャリア(比抵抗10<sup>12</sup>Ω・cm)100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0180】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500(キヤノン(株)製)で複写試験を行った。

【0181】23℃/60%の環境条件下で、初期から画像濃度1.52の鮮やかな黒色画像が得られ、2万枚複写後も1.55の安定した濃度が得られた。また、帯電量をブローオフ法により測定したところ初期-29μc/gであったのが、耐久後も-27μc/gと安定した帯電量であった。

【0182】次に、15℃/10%の環境条件下で複写試験したところ、初期から1.50(帯電量-35μc/g)の高濃度の画像が得られた。更に、30℃/85%の環境条件下においても、濃度1.60(帯電量-24μc/g)の良好な画像が得られた。また、濃度の均一性、およびハーフトーン画像のなめらかさも非常に良好であった。

#### 【0183】実施例17

実施例1におけるカーボンブラック4部を銅フタロシア

ニン顔料(C. I. ピグメントブルー15)4部に変える以外は実施例1と同様に重量平均粒径8.0μmの樹脂粉体を得、さらに合成例1のシリカ微粉体を0.5部混合してトナーを得た。得られたトナーの凝集度を測定したところ、5%であった。

【0184】次いで実施例16のアクリル樹脂コートフェライトキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0185】この現像剤を実施例16と同じ方法で複写試験を行なった。

【0186】その結果、23℃/60%の環境条件下で、初期から、濃度1.55(帯電量-32μc/g)のカブリのない良好な青色画像が得られた。2万枚複写後も濃度1.57(帯電量-30μc/g)の画像が得られ、画像の劣化は認められなかった。また、30℃/85%では初期濃度1.62、15℃/10%では初期濃度1.52の濃度の高い画像が得られ、耐久後も、23℃/60%の場合と同様に良好な結果が得られた。また、ベタ画像、ハーフトーン画像ともに非常に良好であった。

#### 【0187】実施例18

実施例1におけるカーボンブラック5部をキナクリドン系顔料(C. I. ピグメントレッド122)3.5部に変える以外は実施例1と同様に重量平均粒径8.3μmの樹脂粉体を得、さらに合成例1のシリカ微粉体を0.5部混合してトナーを得た。得られたトナーの凝集度を測定したところ、4%であった。

【0188】次いで実施例16のアクリル樹脂コートフェライトキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0189】この現像剤を実施例16と同じ方法で複写試験を行なった。その結果、23℃/60%の環境条件下で、初期から、濃度1.56(帯電量-31μc/g)でカブリのない良好なマゼンタ画像が得られた。2万枚複写後(帯電量-28μc/g)も画像の劣化は認められなかった。

【0190】また、30℃/85%および15℃/10%の環境条件下で複写試験を行なったが、23℃/60%の場合と同様に良好な結果が得られた。また、ベタ画像、ハーフトーン画像ともに非常に良好であった。

#### 【0191】実施例19

実施例1におけるカーボンブラック5部を黄色顔料(C. I. ピグメントイエロー17)5部に変える以外は実施例1と同様に重量平均粒径8.1μmの樹脂粉体を得、さらに合成例1のシリカ微粉体を0.5部混合してトナーを得た。得られたトナーの凝集度を測定したところ、7%であった。

【0192】次いで実施例16のアクリル樹脂コートフェライトキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0193】この現像剤を実施例16と同じ方法で複写試験を行なった。その結果、23℃/60%の環境条件下で、初期から、濃度1.52(帯電量-33 $\mu$ c/g)のカブリのない良好な黄色画像が得られた。2万枚複写後(帯電量-29 $\mu$ c/g)も画質の劣化は認められなかった。また、15℃/10%の環境条件下で複写試験を行なったところ、初期で濃度1.48(帯電量-37 $\mu$ c/g)、耐久後、濃度1.51(帯電量-33 $\mu$ c/g)であった。また、30℃/85%の場合は、初期で1.58(帯電量-24 $\mu$ c/g)、耐久後も濃度1.59(帯電量-24 $\mu$ c/g)であり、23℃/60%と同様な画像が得られた。また、ベタ画像、ハーフトーン画像ともに非常に良好であった。

#### 【0194】実施例20

実施例16～19で用いたブラック、シアン、マゼンタ、イエローの現像剤を用いて、フルカラー画像を得た所、混色性、階調性に優れた鮮やかなフルカラー画像が得られた。しかも、複写環境の違いによる、画質の変化もほとんど見られなかった。

#### 【0195】実施例21

実施例6と同じ重量平均粒径8.1 $\mu$ mの樹脂粉体を用意した。

【0196】合成例3の酸化チタン微粉体(疎水率80%)0.5部を前記の樹脂粉体に加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。得られたトナーの凝集度を測定したところ、6%であった。

【0197】次いで平均粒径65 $\mu$ mのアクリル樹脂コートフェライトキャリア(10<sup>12</sup> $\Omega$ ・cm)100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0198】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500(キヤノン(株)製)で複写試験を行った。

【0199】その結果、温度15℃/湿度10%では初期濃度1.50、帯電量-37 $\mu$ c/gであった。そして複写2万枚後も濃度1.51、帯電量-35 $\mu$ c/gの高濃度な画像が得られた。30℃/85%では初期濃度1.61の濃度の高い画像が得られ、耐久後も同様に良好な画像が得られた。また、ベタ画像の濃度均一性およびハーフトーン画像の再現性にも優れ、環境変化に伴う画質の大きな変化もなかった。

#### 【0200】実施例22

実施例7と同じ重量平均粒径8.3 $\mu$ mの樹脂粉体を用意した。

【0201】合成例2のシリカ微粉体(疎水率92%)0.5部を前記の樹脂粉体に加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。得られたトナーの凝集度を測定したところ、5%であった。

【0202】次いで平均粒径65 $\mu$ mのアクリル樹脂コートフェライトキャリア(10<sup>13</sup> $\Omega$ ・cm)100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0203】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500(キヤノン(株)製)で複写試験を行った。

【0204】その結果、温度15℃/湿度10%では初期濃度1.55、帯電量-32 $\mu$ c/gであった。そして複写2万枚後も濃度1.58、帯電量-28 $\mu$ c/gの高濃度な画像が得られた。30℃/85%では初期濃度1.62の濃度の高い画像が得られ、耐久後も同様に良好な画像が得られた。また、ベタ画像の濃度均一性およびハーフトーン画像の再現性にも優れ、環境変化に伴う画質の大きな変化もなかった。

#### 【0205】比較例9

比較例1と同じ重量平均粒径8.0 $\mu$ mの樹脂粉体を用意した。

【0206】合成例1のシリカ微粉体(疎水率85%)0.5部を前記の樹脂粉体に加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。得られたトナーの凝集度を測定したところ、6%であった。

【0207】次いで実施例1のキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0208】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500(キヤノン(株)製)で複写試験を行った。

【0209】その結果、温度15℃/湿度10%の環境条件下では、画像濃度が1.25と低く、2万枚複写後も1.18と十分な濃度の画像は得られなかった。ブローオフ法により摩擦帯電量を測定したところ初期-44 $\mu$ c/gであり、耐久後は-42 $\mu$ c/gといずれも帯電量過多であった。次に、30℃/85%の環境条件下で同様に複写試験したところ、初期は1.57(帯電量-26 $\mu$ c/g)、耐久2万枚複写後は1.51(帯電量-31 $\mu$ c/g)であり、画像濃度の環境変動差が大きかった。

#### 【0210】比較例10

実施例1の黒色分級樹脂粉体100部に比較合成例1のシリカ微粉体(疎水率20%)0.5部を加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。得られたトナーの凝集度を測定したところ、31%であった。

【0211】次いで実施例16のキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0212】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500(キヤノン(株)製)で複写試験を行った。

【0213】その結果、温度15℃/湿度10%の環境条件下では、初期濃度が1.44の画像が得られ、1万枚複写後も比較的良好な画像が得られた。しかし、30℃/85%の環境条件下で同様に複写試験したところ、初期は1.60(帯電量-21 $\mu$ c/g)であったが、複写500枚めで飛散がひどくなった。その際の帯電量を測定したところ-13 $\mu$ c/gと低かった。

## 【0214】比較例11

実施例1の黒色分級樹脂粉体100部に比較合成例2の酸化チタン微粉体(疎水率15%)0.5部を加え、ヘンシェルミキサーで混合してトナーとした。得られたトナーの凝集度を測定したところ、38%であった。

【0215】次いで実施例1.6のキャリア100部に対して、得られたトナー5部を混合して現像剤とした。

【0216】この現像剤を市販のカラー電子写真複写機CLC-500(キヤノン(株)製)で複写試験を行った。

【0217】その結果、温度15℃/湿度10%の環境条件下では、初期濃度が1.47の画像が得られ、1万枚複写後も比較的良好な画像が得られた。しかし、30℃/85%の環境条件下で同様に複写試験したところ、初期は1.63(帯電量 $-19\mu\text{C/g}$ )であったが、複写500枚めで飛散がひどくなった。その際の帯電量を測定したところ $-11\mu\text{C/g}$ と低かった。

## 【0218】

【発明の効果】上述したように、本発明の現像剤は帯電性の環境安定性および流動性のいずれも良好で、環境変化に伴う画質の変動が無く、常に優れた画質を維持し、供給し続けることができる。特に、カラートナーに適用した場合、ハーフトーン画像も環境変動することがないため、いかなる環境下においても常に優れたフルカラー画像を提供し得る。

## 【図面の簡単な説明】

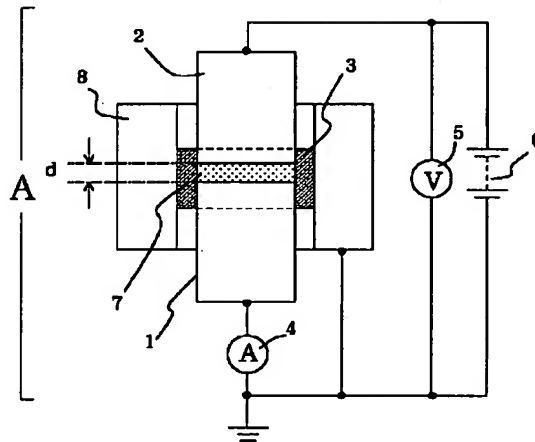
【図1】キャリアの比抵抗を測定するための装置を模式的に示した概略図である。

【図2】トナーのキャリアに対する摩擦帯電量を求めるための装置を模式的に示した概略図である。

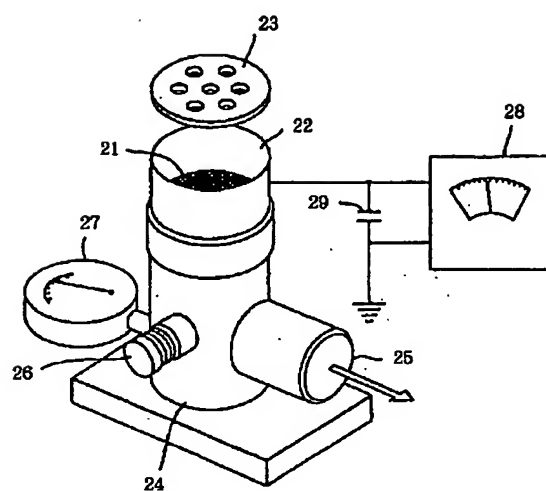
## 【符号の説明】

- 1 下部電極
- 2 上部電極
- 3 絶縁物
- 4 電流計
- 5 電圧計
- 6 定電圧装置
- 7 試料(キャリア)
- 8 ガイドリング
- A 測定セル
- 21 導電性スクリーン
- 22 測定容器
- 23 金属製の蓋
- 24 吸引機
- 25 吸引口
- 26 風量調節弁
- 27 真空計
- 28 電位計
- 29 コンデンサー

【図1】



【図2】




---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/10

3 5 1